

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平8-500444

(43)公表日 平成8年(1996)1月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 27/416

識別記号

庁内整理番号

F I

7363-2J

G 0 1 N 27/46

3 1 6 Z

7363-2J

3 0 1 G

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21)出願番号 特願平6-506340  
(86)(22)出願日 平成5年(1993)8月9日  
(85)翻訳文提出日 平成7年(1995)2月17日  
(86)国際出願番号 PCT/US93/07457  
(87)国際公開番号 WO94/04912  
(87)国際公開日 平成6年(1994)3月3日  
(31)優先権主張番号 07/934, 203  
(32)優先日 1992年8月24日  
(33)優先権主張国 米国 (US)  
(31)優先権主張番号 08/084, 786  
(32)優先日 1993年6月29日  
(33)優先権主張国 米国 (US)

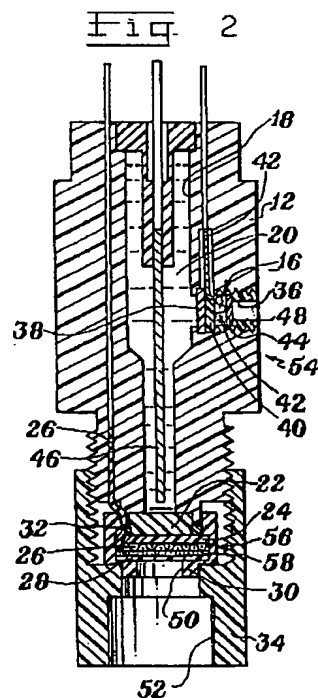
(71)出願人 ザ ダウ ケミカル カンパニー  
アメリカ合衆国ミシガン州 48640 ミド  
ランド アボット ロード ダウ センタ  
ー 2030  
(72)発明者 ウォルコット, デュアン ケイ  
アメリカ合衆国ルイジアナ州 70808 パ  
トン ルージュ モーニング グローリー  
アベニュー 3406  
(72)発明者 ノーディング, ステフェン エイ  
アメリカ合衆国ルイジアナ州 70719 プ  
ラスリー ライブ オーク ドライブ  
2427  
(74)代理人 弁理士 斉藤 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩素センサー

(57)【要約】

塩素イオンへの塩素の還元、並びにこの還元による塩素の検出のための水を提供するために、電気化学的に不活性な水和された塩又はこれらの塩の組み合わせの層 (58) を利用する平らなイオン交換膜に基づくセンサーを含む、流体の環境中の塩素の定量的な測定のための装置。



**【特許請求の範囲】**

1. 流体の環境で酸化剤又は還元剤と接触するための第一の感知電極、  
第一の電極に隣接しさらにそれを通して酸化剤又は還元剤の種が第一の電極に出会うために通らねばならない電気化学的に不活性な水和された塩又はこれらの塩の組み合わせの層、  
1 種以上の塩の層をその位置に維持するための手段、  
電解質溶液の貯槽、  
電解質溶液の貯槽と接触している第二の電極、並びに  
第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離しているイオン交換膜  
を含む、流体の環境における化学的な酸化剤又は還元剤の定量的な測定のための装置の使用に適したセンサー。
2. イオン交換膜が、水素並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属のカチオンの電解質溶液中に膜を置き、次に電解質溶液及び膜を通して電流を通すことにより、予め調整されている請求項 1 のセンサー。
3. 電解質溶液がゲルの形である請求項 1 のセンサー。
4. 第一の電極は、イオン交換膜に対して位置する平らなワイヤメッシュの形であり、イオン交換膜から平らなワイヤメッシュの第一の電極の反対の側の 1 種以上の水和された塩の層を有する請求項 1 のセンサー。
5. センサーは、水蒸気及び酸化剤又は還元剤の種を通過させる第一のワイヤメッシュ電極に反対の 1 種以上の水和された塩の層の側に、保護的な半透過性の疎水性フィルム層をさらに含む請求項 4 のセンサー。
6. 流体の環境で酸化剤又は還元剤と接触するための第一の感知電極、  
電解質溶液の貯槽、  
電解質溶液の貯槽と接触している第二の基準電極、  
第一の電極に隣接して位置しさらにそれを通して酸化剤又は還元剤の種が第一の電極に出会うために通らねばならない、電気化学的に不活性な水和された 1 種以上の塩の層、  
1 種以上の塩の層をその位置に維持するための手段、

操作中流体の環境と接触し、さらに第二の電極の電解質溶液における消耗により  
さもなければ供給されるであろう感知電極に電流を供給する第三の外部で駆動さ  
れる電極、

第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離している第一のイオン交換膜、  
並びに

第三の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離している第二のイオン交換膜を  
含む、流体の環境における化学的な酸化剤又は還元剤の定量的な測定のための装  
置の使用に適したセンサー。

7. 流体環境中で塩素と接触するための第一の白金の平らなワイヤメッシュ感知  
電極、

第一の電極に隣接しさらにそれを通して塩素が第一の電極と出会うために通過し  
なければならない電気化学的に不活性な水和されたリチウム塩又はかかるリチウ  
ム塩の組み合わせの層、

塩の層をその位置に保持するための1種以上の塩の層に対して位置する保護的な  
半透過性の疎水性フィルム層、

塩化リチウム及び水のゼラチン状の電解質溶液の貯槽、

電解質溶液の貯槽と接触している第二の銀の電極、並びに

第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離しているカチオンイオン交換膜  
を含む、流体の環境中の塩素の定量的測定のための装置の使用に適した塩素セン  
サー。

8. 流体の環境中で塩素と接触するための第一の白金の平らなワイヤメッシュ感  
知電極、

塩化リチウム及び水のゼラチン状の電解質溶液の貯槽、

電解質溶液の貯槽と接触している第二の銀の基準電極、

第一の電極に隣接して位置ししかもそれを通して塩素が第一の電極と出会うた  
めに通過しなければならない電気化学的に不活性な水和された1種以上のリチウム  
塩の層、

塩の層をその位置に保持するための1種以上の塩の層に対して位置する保護的な  
半透過性の疎水性フィルム層、

操作中流体の環境と接触し、さらに第二の電極の電解質溶液における消耗により  
さもなければ供給されるかも知れない感知電極に電流を供給する第三の外部で駆  
動される白金の平らなワイヤメッシュ電極、  
第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第一のカチオンイオン交換  
膜、  
第三の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第二のアニオンイオン交換  
膜、並びに  
第三の電極の上に位置する保護的な半透過性の疎水性フィルム層  
を含む、流体の環境中の塩素の定量的な測定のための装置の使用に適した塩素セ  
ンサー。

9. 周辺モニターとしての請求項1-8の何れか一つの項のセンサーの用途。

10. その中の酸化剤又は還元剤をモニターするための工程の流れ又は容器にお  
ける請求項1-8の何れか一つの項のセンサーの用途。

11. 流体の環境中で酸化剤又は還元剤と接触するための第一の感知電極、  
電解質溶液の貯槽、  
電解質溶液の貯槽と接触する第二の基準電極、  
第一の電極に隣接して位置し、さらにそれを通して酸化剤又は還元剤の種が第一  
の電極と出会うために通過しなければならない電気化学的に不活性な水和された  
1種以上の塩の層、

1種以上の塩の層をその位置に維持するための手段、  
操作中流体の環境と接触し、さらに第二の電極の電解質溶液における消耗により  
さもなければ供給されるであろう感知電極に電流を供給する第三の外部で駆動さ  
れる電極、

第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離している第一のイオン交換膜、  
並びに

第三の電極から電解質溶液及び第一の電極を分離している第二のイオン交換膜を  
含むセンサー、

印加電圧発生器、

第一の電極と第二の電極との間にコントロールされた電位差を生ずるために第三

の電極を経てセンサーを通る電流を駆動するための電流ブースタ増幅器、  
コントロールされた電位差を維持するように第三の電極を経る駆動電流を調節し、  
基準電極を経る電流に高いインピーダンスを与えるフィードバックループ、  
センサーを経る電流を電圧に変換する電流から電圧への変換器、並びに  
該印加電圧発生器を経て生じた電流に起因する電圧をオフセットするための測定  
された電圧を零調節するための手段  
を含む、流体の環境中の化学的な酸化剤又は還元剤の定量的な測定のための装置  
。

12. 流体の環境中で塩素と接触するための第一の白金の平らなワイヤメッシュ  
感知電極、  
塩化リチウム及び水のゼラチン状の電解質溶液の貯槽、  
電解質溶液の貯槽と接触している第二の銀の基準電極、  
第一の電極に隣接して位置ししかもそれを通して塩素が第一の電極と出会うため  
に通過しなければならない電気化学的に不活性な水和されたリチウム塩又は複数の  
のリチウム塩の層、  
塩の層をその位置に保持するための1種以上の塩の層に対して位置する保護的な  
半透過性の疎水性フィルム層、  
操作中流体の環境と接触し、さらに第一の電極の電解質溶液に掛ける消耗により  
さもなければ供給されるかも知れない感知電極に電流を供給する第三の外部で駆  
動される白金の平らなワイヤメッシュ電極、  
第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第一のカチオンイオン交換  
膜、  
第三の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第二のアニオンイオン交換  
膜、並びに  
第三の電極の上に位置する保護的な半透過性の疎水性フィルム層  
を含むセンサー、  
印加電圧発生器、  
第一の電極と第二の電極との間にコントロールされた電位差を生ずるために第三  
の電極を経てセンサーを通る電流を駆動するための電流ブースタ増幅器、

コントロールされた電位差を維持するように第三の電極を経る駆動電流を調節し

、  
基準電極を経る電流に高いインピーダンスを与えるフィードバックループ、  
センサーを経る電流を電圧に変換する電流から電圧への変換器、並びに  
該印加電圧発生器を経て生じた電流に起因する電圧をオフセットするための測定  
された電圧を零調節するための手段  
を含む、流体の環境中の塩素の定量的な測定のための装置。

**【発明の詳細な説明】**

塩素センサー

技術分野

本発明は、流体（気体又は液体）の環境における化学的酸化及び還元剤の定量的測定に関する。さらに、特に本発明は、アニオン交換膜を使用するセンサー又は検出装置による化学的酸化及び還元剤の測定に関する。

背景技術

このタイプのセンサー装置は、Wolcottらの米国特許第4333810号（810特許）に開示されており、それは、管状のイオン交換膜が、電解質溶液を含むように使用され、さらにその流体の環境と接触し膜の回りを包んでいる。第一の電極並びに電解質溶液中に位置する第二の電極を分離するように使用される。第一の電極と接触するようになる酸化又は還元剤に起因する第一及び第二の電極の間の電流の流れを測定する手段、例えば電圧計と並列に組み合わされたミクロアンメータ又は抵抗が提俱される。電極間に電圧をかけるための追加の手段は、或る態様では提供され、例えば、バッテリー又は直流変圧器又は整流器により電圧を下げられた交流電源、並びにチャートレコーダなどが、電流測定手段とともに使用されることができる。

われわれに知られている第二の膜に基づくガルヴァニータイプのセンサー装置は、電解質溶液を含み、さらに流体の環境と接触している第一の電極及び電解質溶液中の第二の電極を分離するための平らな膜を使用する。この平らな膜のデザインの第一の電極は、平らなワイヤメッシュの形であり、センサーそのものから離れた装置の残りは、810特許に記載されている。

この第二の平らな膜のデザインの電流計的な変化は、第二又は参考電極の消耗によりさもなければ供給される電流を補充し、それにより第二の電極の有効な寿

命が実質的に延長される第三の駆動される電極を使用する。この3個の電極及び平らな膜センサー装置は、図1に描かれ、そしてその構造及び操作のやり方は、以下に詳細に記載される。

810特許に記載されているように、810特許前の技術は、多孔性の層によ

り互いに分離されるセンサー中の電気化学電池の一部を形成する電極を有した。この多孔性層のデザインは、しかし、電極間の電解質全体にサンプルの実質的な拡散を許し、特に高濃度の問題の酸化又は還元剤に曝された後に、センサーを安定化させそして再び低濃度の検出を可能にするために長い回収時間が必要とされた。多孔性の層は、又選択性がなく、そして干渉する又は有毒なものを自由に通して電極と接触させた。

810特許のセンサー装置並びに上記の2個又は3個のワイヤの平らな膜センサー装置は、従来の電気化学センサーに伴う長い回収及び汚染問題を有しないが、酸化剤及び還元剤例えば塩素の周知のセンサー装置による他の顕著な問題を克服していない。概して、これらのセンサー装置は、塩素の還元半反応による塩素並びにこの還元中の水の参加を検出する。

この参加の結果、従来知られている塩素のセンサーの全ては、センサーの直接の環境の水の含量における変動にある程度の感度を有する。塩素センサーの一つの大きな用途は、大気中の塩素の周辺のモニターとしてである。例えば冷たい乾燥した冬の気候を特徴とする気候では、周知の塩素センサーは、概して有効でなくなる。同じ理由で、塩素センサーは、今まで、無水又は低水分含量の工程の流れをモニターする工程のモニターとして有用であることを証明されていない。

#### 発明の開示

本発明は、流体環境そして特に気体状の環境における化学的酸化又は還元剤の定量的測定に関する新しいしかも改良された装置を提供し、一つの局面では、流体環境の水含量の変化に実質的に動かされることがなく、そして第二の局面では、たとえ無水又は低水分含量の流体環境においてすら有効である。

一つの態様における装置のセンサー部分は、以下のものを含む。

流体環境中における酸化剤又は還元剤と接触するための第一の感知電極、

第一の電極に隣接して位置し、それを通して酸化剤又は還元剤の種 (species) が第一の電極に出会うために通過しなければならない電気化学的に不活性な水和された1種以上の塩の層、

この位置に1種以上の塩の層を保持するための手段、



電解質溶液の貯槽、

電解質溶液の貯槽と接触している第二の基準電極、並びに

第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離しているイオン交換膜。完成した装置中の第一及び第二の電極は、電氣的に接触し、そして電極の間で発生する電流の流れを測定する手段が設けられる。

第二のより好ましい態様では、センサーは、以下のものを含む。

流体の環境中で酸化剤又は還元剤と接触するための第一の感知電極、

電解質溶液の貯槽、

電解質溶液の貯槽と接触している第二の基準電極、

第一の電極に隣接して位置し、それを通して酸化剤又は還元剤が第一の電極に出会うために通過しなければならない電気化学的に不活性な水和された1種以上の塩の層、

この位置に1種以上の塩の層を保持するための手段、

操作中には流体の環境と接触しさらにさもなければ第二の電極の電解質溶液の消耗 (corrosion) により供給されるであろう感知電極に電流を補給する第三の外部から駆動される (driven) 電極、

第一の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第一のイオン交換膜、並びに

第三の電極から電解質溶液及び第二の電極を分離する第二のイオン交換膜。

従来のセンサーは例えば塩素の還元に関係するために大気中又は環境の水に依存しているが、本発明の装置 (何れの態様でも) は、水和された1種以上の塩の層に保持される水を使用する。塩は、それゆえ、流体の環境から再水和されるか、又はもし流体の環境が塩を再水和する十分な水を含まないならば、電解質溶液からの水は、イオン交換膜を通して拡散して平衡を維持する。水の一定のそして十

分な供給は、このやり方で塩素の還元に参加するのに連続して利用でき、それにより流体の環境における塩素の濃度の定量的な測定ができる。

図面の簡単な説明

図1は、われわれに周知でありさらにそれについては上記で参照できる3本のワイヤの平らな膜の種類のセンサー装置のセンサー部分の断面図である。

図2は、本発明のセンサー装置のセンサー部分の断面図である。

図3は、図2の本発明のセンサー装置のエレクトロニクス要素の概略図である。

#### 本発明を実施するための最良の形態

本発明は、その好ましい態様において、われわれに周知でありその改良が本発明によりこの基本的な装置になされた或るセンサー装置の詳細な説明により、最も容易に理解することができる。従って、図そして特に図1に関して、われわれにとり周知の膜に基づく電流計的センサー装置は、中空のほぼ円筒状のセンサー体12を有するセンサー10からなり、それは、第一の平らなイオン交換膜アセンブリ14及び第二の平らなイオン交換膜アセンブリ16により、電解質溶液20の貯槽18を画成している。

平らなイオン交換膜アセンブリ14は、電解質溶液20に浸されそしてセンサー一体12に平らなイオン交換膜24を結合するために平らな表面の構造を提供する多孔性の支持要素22、平らなイオン交換膜24、支持要素22に相対して膜24に対して位置する平らなワイヤメッシュの形の平らな感知電極26、並びに電極26の上の保護的な半透過性の疎水性テフロンPTFE（ポリテト・ラフルオロエチレン）フィルム層28からなる。

平らなイオン交換膜アセンブリ14は、イオン交換膜24とセンサー一体12との間に位置しさらに支持要素22の周辺に位置するOリング32を経て、そしてその周辺でアセンブリ14を囲むほぼ円筒状の要素30を経てセンサー一体12に

対してシールされて保持される。要素30は、次にセンサー一体14に対応するほぼ円筒状のねじを切られた要素34によりその周辺で圧縮され、ねじを切られた要素34は、センサー一体12にねじ込まれる。

第二の平らなイオン交換膜アセンブリ16は、円筒状センサー一体12の側面で開口36で位置し、そして多孔性支持要素38よりなり、それは、支持要素22と同じ機能を行う多孔性の支持要素38、膜24に対して反対の種類のイオン交

換膜40（膜24がカチオン交換膜であるとき、膜40はアニオン交換膜であり、そしてその逆もなされる）、膜40に対して位置する平らなワイヤメッシュの形の三第二の駆動電極42、並びに電極42の上の保護的な半透過性の疎水性テフロンPTFEフィルム層44から成る。第二の基準電極46は、電解質溶液20の貯槽18に位置する。

第二の平らなイオン交換膜アセンブリ16は、第一のイオン交換膜アセンブリ14に同じやり方でともに支持される。支持要素38は、開口36にまたがり、従ってそれに対してアセンブリ16の残りの要素が押される止めを提供する。フィルム層44、第三の平らなワイヤメッシュ電極42及び膜40は、開口36における環状のプラグ部材48及びセンサー体12のねじによる係合を経て支持要素38に対して強く保持され、プラグ部材48は、フィルム層の周辺における圧縮でテフロンフィルム層44を受容するためにその中で肩部を画成する。

センサー体12は、センサー10に構造的な一体性を提供するためにその環境及び目的とする用途に適した電氣的に絶縁性の材料からなり、そして要素30及び34は、好ましくは、同じ材料からなる。ポリ塩化ビニル（PVC）は、装置が例えば周辺モニターとして使用されるときには、好適な材料であり、一方工程のモニターとしての装置の使用は、異なる材料を要求するだろう。

第一の平らなイオン交換膜アセンブリ14を互いに保持するために要素34と働く要素30は、その中に1個の大きな穴50（本発明の態様の目的では、この単一の大きな穴50は、好ましくは、多くのより小さい穴に分割されるだろう）を両成し、それは、酸化剤又は還元剤をして、センサー体12の周りの流体の環境から、ほぼ円筒状のねじを切られた要素34の中心の開口52を経て、さらに半透過性フィルム層28を経て、次に問題の物質を触媒的に酸化又は還元する第一の感知電極26に連絡させる。

同時に、要素34は、十分に長く、膜アセンブリ14がセンサーの流体の環境の潜在的に損傷する局面から保護されるように、センサー10を位置させる。例えば、センサー10が塩素のための大気のモニターとして使用されるとき、要素34は、膜14を雨、埃及び空気中のごみ、砂又は他の粒子から保護することを

助ける。

センサー装置の代表的な応用では、第一の感知電極26は、白金の電極であり、そして塩素を塩素イオンに還元する。流体環境からの塩素及び水蒸気は、それぞれ要素34及び30の中心の開口52及び穴50を通過し、次にほぼ薄いフィルム層28を通過する。フィルム層28は、センサー10の残りを空気中の粒子からさらに保護するように働き、そしてその疎水性の特徴により、水バリアーを雨が例えば膜アセンブリ14の上に形成されることを防ぎ、一方同時に水をセンサー12の電解質溶液20の貯槽18から保持するように働く。

多孔性支持要素22の上に保持されたカチオン交換膜24（多孔性支持要素22は、概してガラスフリットの性質を有するか、又は好適に多孔性／電解質湿潤性重合体状物質例えばポリ（フッ化ビニリデン）から製造される）は、塩素イオンが電解質溶液20に通過しそしてそれを汚染することを防ぐ。カチオン交換膜の例は、N a f i o n（商標）ペルフルオロスルホン酸カチオン交換膜（E. I. DuPont de Nemours & Co. Inc.）として販売されているものを含む。

電解質溶液20の漏れは、圧縮可能なOーリングにより多孔性支持要素22を経て生じそして膜24及び／又は要素30の周りに生ずることを実質的に防ぐ。電解質溶液20は、好都合には、例えば水中の塩化リチウムの飽和水溶液であるが、本発明の目的には、好ましくは、塩化リチウム及び水のゲルである（高い粘度のゲルは、貯槽18から漏れることが少ない）。好適であると知られている電解質ゲルは、I n n o v a t i v e S e n s o r s, I n c. A n a h e i m、C a l f o r n i aから「E p H」ゲルとして市販されている。

電解質溶液20の貯槽18中の第二の基準電極46は、概して、銀電極であり、そして概して白金電極でもある第三の駆動電極42の使用を除いて、顕著な塩素

濃度の存在下元来早く消費されるだろう。

この第三の電極42は、電解質20からの塩素イオンを酸化して、塩素が電極26で塩素イオンに還元されるとき、膜24の間の電解質20からのリチウムイ

オンの移動をオフセットし、そしてそうするための結合された手段によりセンサー10に戻る電流の流れを供給して基準電極46上のものを還元する。電極42は、再び開口36に位置し、そして概して平らなワイヤメッシュ電極の形である。電解質20からの塩素イオンは、アニオン交換膜40間の電極42に移動する。好適な膜40は、ペンダント第四級アンモニウム基を有するポリ（ビニルベンゼン）骨格からなり、そしてIonics, Inc. Watertown, Mass. から名称103QZL-386の下で市販されている。

カチオン及びアニオン交換膜24及び40は、それぞれ、好ましくは、使用中又はセンサー10が組み立てられるか或は再び組み立てられるときに、平らなワイヤメッシュ電極26及び46により突き刺されないか又は破られないほど十分に厚くしかも強い。第二平らなイオン交換膜アセンブリ16の薄い半透過可能な疎水性PTFEフィルム層44及び多孔性支持体38は、第一のアセンブリ14に関して上述した本質的に同じ目的でアセンブリ16で働くことに注目したい。

図2に関して、本発明のセンサーの修正された電流計的センサー分54が示される。本発明のセンサー54は、図1に示されたもの、そして例えば第一の感知電極26において塩素の還元のために水をもたらすように電気化学的に不活性な水和された塩又はこれらの塩の組み合わせの層の使用においてわれわれに以前知られているものとは異なる。

センサー54では、要素の全ては、次に前述されたのと本質的に同じであり（そしてそれに従って数字を付されているが）、ただし修正された第一の平らなイオン交換膜アセンブリ56は、電氣的に不活性な水和された塩又はこれらの塩の組み合わせの層58を有する。この層58は、好ましくは、フィルム層28を透過する全ての塩素が、電極26に出会う前に塩の層58を通過しなければならないように、第一の電極26に対してそしてその上に位置する。

この位置に塩又は塩の組み合わせを維持するための手段は、概して、塩の層58に対してそしてその上に平らに位置し、さらに要素30及び34によりその周辺に正しい位置に保持される半透過性の疎水性フィルム層28を含む。

不活性の水和された塩又はこれらの塩の組み合わせの層58は、装置が最低の

メンテナンスをしつつそして較正なしに少なくとも6月にわたって外界湿度からの実質的な程度の独立性を維持するために、好ましくは、厚さが少なくとも5ミル(0.127mm)、さらに好ましくは少なくとも10ミル(0.254mm)、そして最も好ましくは少なくとも15ミル(0.381mm)である。さらに、本発明のセンサー装置は、層58のために、低い水含量、例えば20-30℃の範囲の温度で相対湿度40%以下、特に20%以下、そして最も特に10%以下に相当する水含量を有する流体の環境で有用でなければならない。

「実質的な度の外界湿度の独立性」は、この点に関して、センサー装置が、周囲の流体の環境の水含量における所定の大きさの変化への本質的に平坦なレスポンスを、一定の塩素濃度で、示さなければならないことを意味する。

好ましくは、百万部当り5-10部の塩素濃度で、本発明のセンサー装置のレスポンスは、20-30℃の範囲の温度について周辺の流体の環境の相対湿度において5%の変化があるとすれば、1%より大きく変化してはならない。さらに好ましくは、レスポンスは、この温度のとき、周辺の流体の環境の相対湿度における50%の変化についてすら、より大きな量で変化するだろう。

低い水含量を有する流体の環境における本発明のセンサー装置の有効性に関して、本発明のセンサー装置は、環境における塩素の濃度が百万部当り0.1-4000部、特に0.1-100部、そして最も特に0.1-10部の範囲にわたって変化するとき、特定の水含量で本質的に線状のレスポンスを示さねばならないと考えられる。

層58を構成する好ましい方法は、0.05平方インチ(32.3mm<sup>2</sup>)の面積をカバーする第一の電極26の上に0.1gの当量の電気化学的に不活性な水和された塩(又はこれらの塩の組み合わせ)を置き、水和された塩の粒子径が減少されそして塩が第一の電極26の表面の上にさらに均一に拡がるように、少量(例えば0.1-0.2ミリL)の塩の飽和水溶液を水和された塩に加え、次に塩の層58を損傷することなく、可能な限り多くの加えられたしかも過剰な水を注意深くティッシュペーパーにより除くことを含むだろう。

1種以上の塩を電極26の領域の上にさらに有効に拡げることにより、そして

1種以上の塩の粒子径を減少することにより、入ってくる塩素の分子は、さらに有効に捕捉され、そして飛び散った水和された塩の層58が隣接する厚い水の層を形成させる全ての傾向が、水の形成を最低にすることによりコントロールされる。全ての過剰の水を除くことは、入ってくる塩素などの層58中への移動を改善する。

電気化学的に不活性な水相された1種以上の塩は、好ましくは、硫酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を含む。使用できる他の水和された塩は、例えば酒石酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 及びクエン酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を含む。

センサーの流体の環境の水含量における変化に対する本発明の装置の不感受性、並びに低水含量の環境におけるセンサー装置の有効性の改良は、膜24を予め調整することにより行うことができる。

膜24を予め調整する好ましい方法は、Bergeronらの米国特許第4724050号に記載されているだろう。第一の段階で、膜24は、第二の水性の電解質溶液から第一の水性の電解質溶液を分割することに使用される。第一の溶液は、カチオンの組成を有し、水素イオン及びアルカリ金属及びアルカリ土類金属カチオン（例えば、リチウムカチオン）は、組成の99.99%より多くを占め、そして第二の溶液は、好ましくは同じである。電流は、次に連続して第一の電解質溶液、処理されるべき膜24、そして第二の電解質溶液を経て通過する。この工程は、膜24をカチオン（リチウム）形の第一の電解質溶液に変換し、望ましくない干渉する痕跡量のレベルの不純なカチオン例えば遷移金属のカチオンを膜24から除く。

本発明のセンサー装置は、数種のやり方で使用でき、例えば、塩素に関する周辺のモニターとして、又は工程の流れ（又はフローセルにおけるような工程の流れからのスリップストリーム）、特に実質的に無水の工程の流れ中の塩素に関するモニターとして使用できる。装置は、好ましくは、又センサーの流体の環境中に既知の量の酸化剤又は還元剤を放出し、それにより得られた電流が、未知の濃度の酸化剤又は還元剤との次の出会いを計るのに使用される、全ての好適な周知

の校正手段により使用できる。周辺のモニターとして又は多量の塩素の濃度に出会わない工程のモニターとして使用されるとき、従来のループパワー配置が、装置を使用するのに使用できる。

或る工程の応用におけるように、多量の塩素の濃度にセンサー装置が出会う危険がある場合には、好ましくは、センサー装置のエレクトロニクス部分は、図3に大体示されるようなものであろう。図3に概略的に示された機能のそれぞれの性能に適した回路要素の細かい議論は、ここではしないが、しかし、当業者は、これらの機能を達成するようにこれらの要素を選択し整理することができるだろう。

図3に関して、印加電圧発生器60は、電流ブースタ増幅器62について設定値の電圧をもたらす。電流ブースタ増幅器62は、第三の駆動電極42を経て3個の電極電池を通る電流を駆動して、基準電極46と第一の感知電極26との間にコントロールされた電位差を生じさせる。基準電極の電位差は、フィードバックループを提供して駆動電流を調節してこのコントロールされた電位差を維持する。基準電極回路（電位計64を経る）のインピーダンスは、基準電極64を経る電流を最小にするように高く、それにより顕著な塩素濃度の存在下の基準電極46の腐食も最小にする。電池を通る連続的な電流は、感知電極26で二次電気化学反応を最小にし、それにより均一な感知電極の表面を維持する。

気体状の塩素が、例えば第一の感知電極26で塩素イオンに還元されるとき、電流は電池を流れて、それぞれ、基準電極及び感知電極46及び26の間にコントロールされた電位差を維持する。この電流は、センサー54を囲む流体の環境中の感知電極26に出会う塩素の濃度に比例し、そしてこの変換を達成するための手段66によりさらに処理するために電圧に変換される。ディスプレイ及びレコーダ増幅器は、例えば塩素の不存在下電池を連続的に突き抜ける電流に関して零調節（電圧補償をオフセット）した後、検出された塩素に起因する測定された電圧をディスプレイし記録するか、又はより好ましくは、濃度（例えば百万部当りの部の塩素）で直接ディスプレイされ記録されるだろう。

実施例



本発明は、以下の実施例によりさらに説明される。

#### 実施例 1

この実施例では、予め調整されたNafion 324カチオン交換膜 (E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc.、厚さ8ミル (0.27mm)、直径0.5インチ (1.27cm))、並びにInnovative Sensors, Inc. Anaheim, Californiaから「E pH1ゲルとして市販されている塩化リチウム及び水のゲルを使用した塩素センサーを構成した。銀の陽極を電解質に浸漬し、一方白金ワイヤメッシュ陰極 (直径10mm, 15メッシュ) を、テフロンフィルム (ソフト圧縮可能なタイプC-80、厚さ50ミル (1.27mm)、孔度80%、孔のサイズ5ミクロン) と予め調整したNafion膜との間に位置させた。しかし、センサーは、疎水性のテフロンPTFEフィルム層と第一の電極との間の電気化学的に不活性な水和された塩の層を含まなかった。

膜は、グリセリン及び水の同じ重量部の沸騰した塩化リチウム飽和混合物中で1時間浸漬することにより予め調整された。

センサーは、次に約25℃の外界温度で毎分2.5Lで流れや乾燥 (0% H<sub>2</sub>O) 窒素流中に置かれた。百万重量部当り5部の塩素気体が、上流で放出され、そしてセンサーのレスポンスは、連続的に低く流れることが観察された。

#### 実施例 2-6

この実施例では、実施例1のセンサー装置のレスポンスは、種々の塩素濃度及び相対湿度で測定された。これらの測定の結果は、以下の表1に報告される。

表 1					
R. H. (p c t. )	0 p p m C l <sub>2</sub>	3.9 p p m C l <sub>2</sub>	4.9 p p m C l <sub>2</sub>	8.0 p p m C l <sub>2</sub>	13.4 p p m C l <sub>2</sub>
0	0	0	0	0	0
10	0	0.15	0.2	0.25	0.50
50	0	0.4	0.50	0.8	1.1
100	0	0.5	0.8	1.2	1.7

塩素濃度は、二三の異なる温度でDynacalibrator浸透装置 (V

ICI Metronics, Santa Clara, California、USA) を使用して作られそして維持され、一方相対湿度は、計測された100%の相対湿度の空気及び乾燥窒素から作られた。

表1のデータは、センサーのレスポンスにおける相対湿度及び水含量に対する感受性を示す。

#### 実施例 7-11

この実施例では、実施例1及び2のセンサーが、白金のワイヤメッシュ電極とテフロン保護性疎水性フィルム層の間に硫酸リチウム溶液（1のモル濃度、一水和物）の厚さ15ミル（0.382mm）の層を適用し、そしてティッシュペーパーにより過剰の水を除くことにより、本発明の教示に従って修正された。

修正されたセンサーは、実施例1及び2で使用した100Kオームの抵抗のかわりに、電圧計と並列に組み合わされた1メガオームの抵抗を使用して、種々の相対湿度で種々の濃度の塩素に対するそのレスポンスについてテストされた。

測定されたレスポンスは、表2に示される。

表 2					
R. H. (P c t. )	0 p p m C l <sub>2</sub>	3. 9 p p m C l <sub>2</sub>	4. 9 p p m C l <sub>2</sub>	8. 0 p p m C l <sub>2</sub>	13. 4 p p m C l <sub>2</sub>
0	0	1. 1	1. 6	2. 4	3. 8
10	0	1. 15	1. 55	2. 2	3. 65
50	0	1. 2	1. 6	2. 2	3. 55
100	0	1. 5	1. 7	2. 7	3. 9

表2は、実施例1及び2におけるセンサーに比較して、本実施例の修正されたセンサーに対する相対湿度、並びに相対湿度及び水含量における変化の少なくなった影響を示す。

#### 実施例 12及び13

修正された塩素センサーは、実施例7-11のやり方で本実施例について構成されたが、ただし厚さ15ミル（0.381mm）の層の飽和硫酸リチウム溶液（水性）を適用した。過剰の水を再びティッシュペーパーにより除いた。

0%の相対湿度及び100%の相対湿度における広い範囲の塩素の濃度に対するセンサーのレスポンスを、比較のために検討し、そして以下の表3に報告する

表 3						
R. H. (P c t.)	0 p p m C l 2	1 0 0 p p m C l 2	2 5 0 p p m C l 2	5 0 0 p p m C l 2	7 5 0 p p m C l 2	1 0 0 0 p p m C l 2
0	0	1. 1	3. 3	7. 7	11. 6	13. 0
1 0 0	0	1. 6	4. 0	9. 3	12. 0	13. 0

表3からのデータは、表2より広い範囲の塩素濃度にわたるセンサーのレスポンスに対する環境上の水の影響を示し、そして再び修正されていないセンサーに比較してより少ない度合の依存性を示唆している。

#### 実施例 1 4

実施例12及び13のセンサーを、従来の電圧計並びに並列の組み合わせの100万オーム抵抗を使用して、100万部当り4.9部の一定の塩素濃度を有する無水の気体状の環境中で、本実施例でテストした。時間に関するこの濃度に対するセンサーのレスポンスは、100万部当り0部の塩素濃度で、基線からミリアンペアで、レスポンスのセンサーの寿命の目安として検討された。

実際に行われた測定は、以下の表4に示される。これらの測定は、無水の環境で約10時間後センサーのレスポンスで約2%以下の低下を示す。全体で約3.6%の低下は、15時間後に見られるが、一方約4.3%の低下は、約20時間後に見られる。

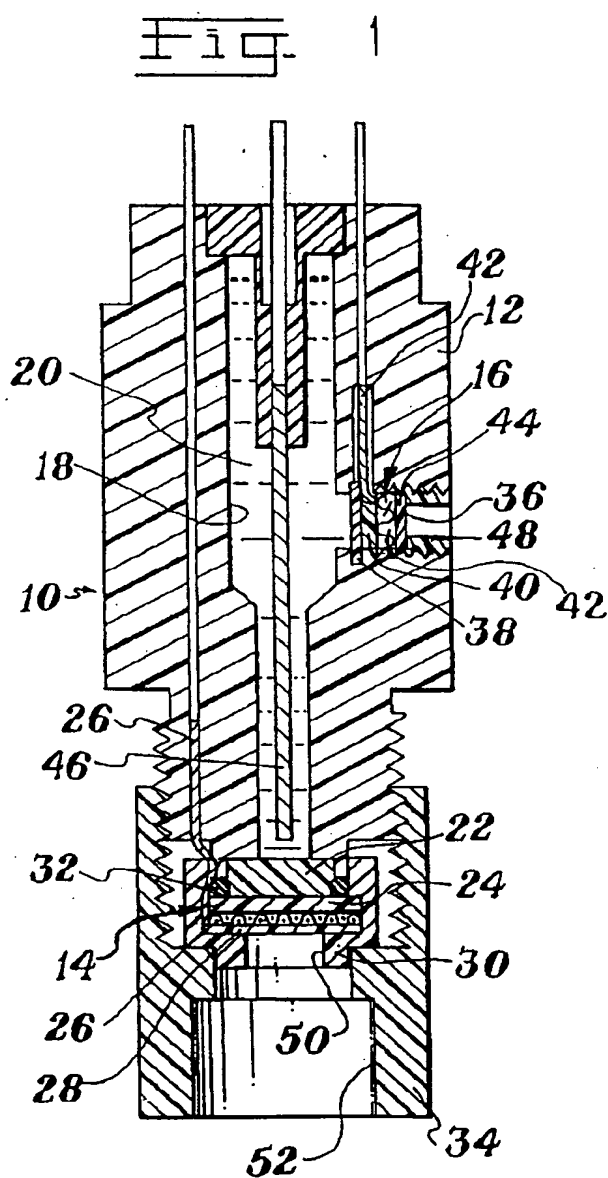
表 4	
時間 (時)	レスポンス (ミリアンペア)
0	5. 6 0
1	5. 6 0
1 0	5. 5 0
1 5	5. 4 5
2 0	5. 4 0

本発明の装置の好ましい態様及び説明的な実施例が、ここで記載され提供されたが、当業者は、請求の範囲によりさらに特に規定されている本発明の範囲又は趣旨から離れることなく、種々の変化がそこでなされうることを容易に理解する

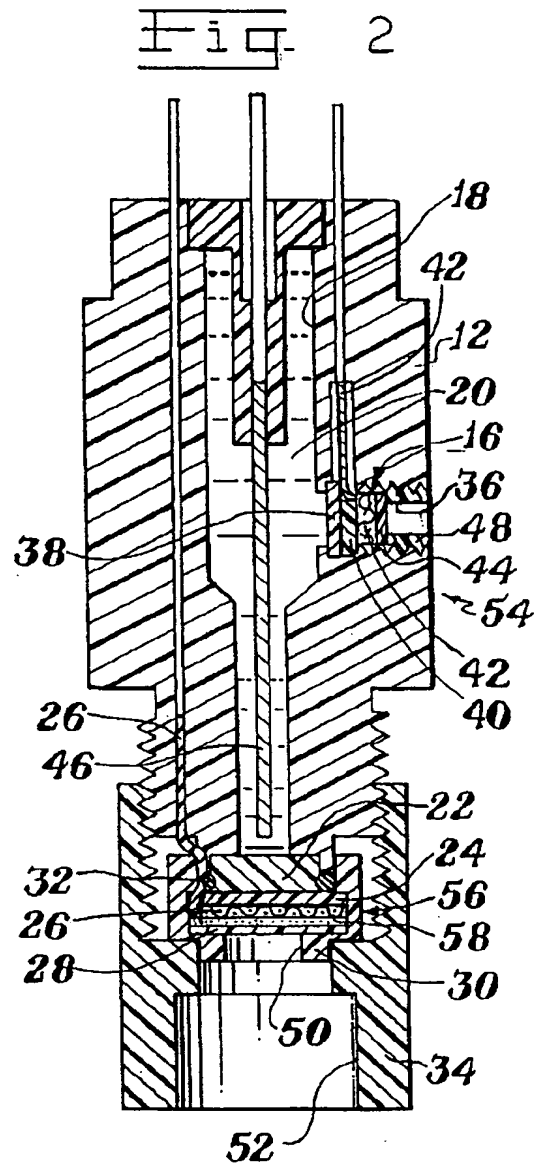
だろう。例えば、電気化学的に不活性な水和された塩又はこれらの塩の組み合わ

せの層を含む3個のワイヤの態様が好ましいが、塩の層を使用する利点は、同様に2個のワイヤの態様でも実現できる。

【図1】

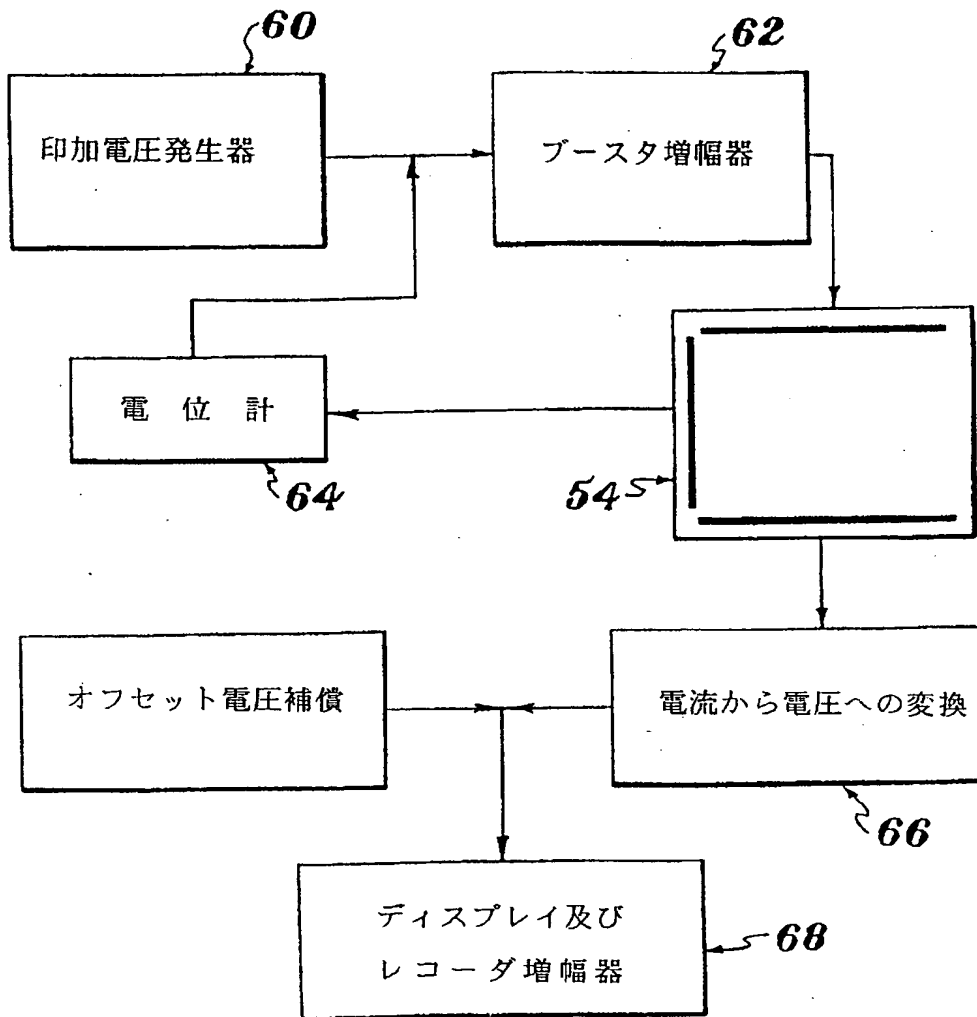


【図2】



【図3】

Fig. 3



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 93/07457

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC <sup>S</sup> : G 01 N 27/416		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched *		
Classification System	Classification Symbols	
IPC <sup>S</sup>	G 01 N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the extent that such Documents are included in the Fields Searched *		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *</b>		
Category *	Citation of Document ** with indication, where appropriate, of the relevant passages **	Relevant to Claim No. **
A	US, A, 4 333 810 (WOLCOTT) 08 June 1982 (08.06.82), abstract; fig. 1 (cited in the application).	1,6-8, 11,12
A	EP, A1, 0 182 921 (K.K. ADVANCE) 04 June 1986 (04.06.86), abstract; fig. 1.	1,6-8, 11,12
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, unexamined applications, P field, vol. 13, no. 219, 23 May 1989 THE PATENT OFFICE JAPANESE GOVERNMENT page 123 P 875, NO. 01-35 260 (SHIMADZU).	1,6-8, 11,12
<p>* Special categories of cited documents: **</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
21 November 1993		17.12.93
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
EUROPEAN PATENT OFFICE		NARDAI e.h.

---

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG  
, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY,  
CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, H  
U, JP, KR, KZ, LK, LU, MG, MN, MW  
, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD,  
SE, SK, UA